






**POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND POSITIVE ELECTRODE, AND LITHIUM SECONDARY CELL****Publication number:** WO0115252 (A1)**Publication date:** 2001-03-01**Inventor(s):** SUEYOSHI TSUYOSHI [JP]; MIYAGI HIDEKAZU [JP]; MORI SYOICHIROU [JP]**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM CORP [JP]; SUEYOSHI TSUYOSHI [JP]; MIYAGI HIDEKAZU [JP]; MORI SYOICHIROU [JP]**Classification:****- international:** C01G45/00; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02; H01M4/48; H01M4/50; C01G45/00; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02; H01M4/48; H01M4/50; (IPC1-7): H01M4/58; C01G45/00; C01G51/00; C01G53/00; H01M10/40**- European:** H01M4/131; C01G45/00D; C01G51/00D; C01G53/00D; H01M4/485; H01M4/505**Application number:** WO2000JP05338 20000809**Priority number(s):** JP19990232259 19990819; JP20000010083 20000114; JP20000010084 20000114**Cited documents:** JP8007883 (A) JP9306475 (A) JP10149828 (A) JP11071115 (A) JP11111291 (A)

more &gt;&gt;

**Abstract of WO 0115252 (A1)**

A positive electrode material for a lithium secondary cell comprising (1) a lithium-manganese composite oxide having a spinel structure wherein a part of Mn sites is substituted by another element and (2) a compound having a structure obtained by substituting an element other than Li for a part of Mn sites of a tetragonal system lithium-manganese composite oxide represented by  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  and/or a lithium-manganese composite oxide having a layer structure; a positive electrode for a lithium secondary cell containing said positive electrode material for a lithium secondary cell as its active material; and a lithium secondary cell having said positive electrode for a lithium secondary cell.; The positive electrode material for a lithium secondary cell can be used for suppressing the lowering of performance capabilities at a high temperature such as the decrease of capacity due to repeated charge/discharge cycles or a storage under a high temperature condition and thus for providing a lithium secondary cell having excellent cell characteristics under a high temperature condition.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月1日 (01.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/15252 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, 10/40, (SUEYOSHI, Tsuyoshi) [JP/JP]. 宮城秀和 (MIYAGI, Hidekazu) [JP/JP]. 森彰一郎 (MORI, Syouichirou) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05338
- (22) 国際出願日: 2000年8月9日 (09.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): US.  
特願平11/232259 1999年8月19日 (19.08.1999) JP  
特願2000/10083 2000年1月14日 (14.01.2000) JP  
特願2000/10084 2000年1月14日 (14.01.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 末吉 剛
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND POSITIVE ELECTRODE, AND LITHIUM SECONDARY CELL

WO 01/15252 A1 (54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極材料及び正極、並びにリチウム二次電池

(57) Abstract: A positive electrode material for a lithium secondary cell comprising (1) a lithium-manganese composite oxide having a spinel structure wherein a part of Mn sites is substituted by another element and (2) a compound having a structure obtained by substituting an element other than Li for a part of Mn sites of a tetragonal system lithium-manganese composite oxide represented by  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  and/or a lithium-manganese composite oxide having a layer structure; a positive electrode for a lithium secondary cell containing said positive electrode material for a lithium secondary cell as its active material; and a lithium secondary cell having said positive electrode for a lithium secondary cell. The positive electrode material for a lithium secondary cell can be used for suppressing the lowering of performance capabilities at a high temperature such as the decrease of capacity due to repeated charge/discharge cycles or a storage under a high temperature condition and thus for providing a lithium secondary cell having excellent cell characteristics under a high temperature condition.

[続葉有]



---

(57) 要約:

高温条件下での充放電サイクル及び保存に伴う容量低下などの性能低下を抑制し、高温下での電池特性の優れたリチウム二次電池用材料及びリチウム二次電池を提供する。

(1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりリチウムマンガン複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを含むリチウム二次電池用正極材料、および該リチウム二次電池用正極材料を活性物質として含有するリチウム二次電池用正極、ならびに該リチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

## 明 細 書

リチウム二次電池用正極材料及び正極、並びにリチウム二次電池

## &lt;技術分野&gt;

本発明はリチウム二次電池用正極材料及びリチウム二次電池用正極、並びにリチウム二次電池に関する。

## &lt;背景技術&gt;

近年、携帯用電子機器の小型化、軽量化に伴い、その電源として高出力、高エネルギー密度である二次電池が求められている。特にリチウム二次電池は上記の要件を満たすため、さかんに開発が行われている。

リチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウム複合酸化物が提案され、研究が盛んに行われている。その中でもリチウムとマンガンとを主成分とする複合酸化物（以下、「リチウムマンガン複合酸化物」と表記することがある）は、MnがCoやNiと比較して埋蔵量が多く安価であることから注目を集めている。

リチウムマンガン複合酸化物を用いた活物質の改良として各種の検討が行われている。

特開平8-7883号公報には、初充電時に負極活物質に不可逆的に取り込まれるLiを補うことにより容量の低下を抑制するため、スピネル結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）と、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  より単位重量当たりの容量が大きい層状構造を持つリチウムマンガン複合酸化物（ $\text{LiMnO}_2$ ）の混合物を正極活物質として使用することが記載されている。

特開平9-306475号公報には、初充電時に不可逆的に取り込まれるLiを補うことにより容量の低下を抑制するため、スピネル結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）と $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物（以下、正方晶型リチウムマンガン複合酸化物と表記）

からなる正極活物質が記載されている。

特開平10-149828号公報には、初充電時の負極におけるリチウムイオンのトラップの問題を解消し、サイクル劣化を低減するため、スピネル結晶構造を持つリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $0 < x < 0.2$ ) と、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶型リチウムマンガン複合酸化物からなる正極活物質が記載されている。

しかしながら、上記のいずれの方法も未だに満足のいくものではなく、高温条件下での容量低下が著しいという問題点がある。

スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた場合には、高温条件下での充放電サイクル及び保存に伴う容量低下が大きいという問題があるため、特に高温環境下において使用される用途で問題がある。層状構造のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた場合にも、この活物質が充放電を繰り返すことによりスピネル構造への転移が進行するため、同様の問題が生じる。

高温での性能低下の原因として、充放電に伴う結晶構造の不安定化、リチウムマンガン複合酸化物からのMnの溶出などが考えられている。

また、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶型リチウムマンガン複合酸化物は、従来、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を、 $\text{LiI}$  を含有するアセトニトリル溶液中で還流して製造する方法や、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極、 $\text{Li}$  金属を負極として電池を作成し、電気化学的に放電させる方法、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を、 $n$ -ブチルリチウムを含有するヘキサン溶液中で還流し  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  を得る方法等しか知られておらず、これらの方法は工業的に不利な製造方法であった。

本発明の目的は、上記の高温での性能低下（高温条件下での充放電サイクル及び保存に伴う容量低下）を抑制し、高温下での電池特性の優れたリチウム二次電池用の材料及びリチウム二次電池を提供することにある。

### <発明の開示>

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガ複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物を組み合わせることにより、高温下での電池性能を格段に向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。また、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物を工業的に有利な方法で製造できることを見出し、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガ複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物との組み合わせは工業的に有利であることも見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明の第1の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガ複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第2の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガ複合酸化物と、(2)層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第3の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガ複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第4の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zrからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする上記第1～3のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第5の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Mg、Gaからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする上記第1～3のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料。

本発明の第6の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Li、Mgからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする上記第1～3のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料。

本発明の第7の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素の加重平均価数が、3.5未満であることを特徴とする上記第1～6のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第8の要旨は、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの他元素による置換割合が、Mnの1～30モル%以下であることを特徴とする上記第1～7のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料。

本発明の第9の要旨は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が他元素で置換されていることを特徴とする上記第1、2、4～8のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第10の要旨は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれる1以上の他元素で置換されていることを特徴とする上記第1、2、4～8のいずれかの要旨に

記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第11の要旨は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が、加重平均価数が、3.5未満である他元素により置換されていることを特徴とする上記第1、2、4～10の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第12の要旨は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする上記1、3～11の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第13の要旨は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素の加重平均価数が、3.5未満であることを特徴とする上記第1、3～12の要旨いずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第14の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物との量比が、重量比で10:90～98:2であることを特徴とする上記第1～13の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第15の要旨は、(1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン複合酸化物と、(2) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物との量比が、重量比で50:50～95:5であることを特徴とする上記第1～14の要旨のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料に存する。

本発明の第16の要旨は、上記第1～15のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料を活性物質として含有するリチウム二次電池用正極に存する。



本発明の第17の要旨は、上記第1～15のいずれかの要旨に記載のリチウム二次電池用正極材料を活物質として含有するリチウム二次電池用正極、炭素材料を活物質として含有する負極、及び電解質層からなることを特徴とするリチウム二次電池に存する。

本発明の第18の要旨は、Mnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された正方晶系リチウムマンガン複合酸化物に存する。

本発明の第19の要旨は、他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする上記第18の要旨に記載の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物に存する。

本発明の第20の要旨は、上記第18または19の要旨に記載の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物を活物質として含有するリチウム二次電池用正極に存する。

本発明の第21の要旨は、上記第18または19の要旨に記載の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物を活物質として含有するリチウム二次電池用正極、炭素材料を活物質として含有する負極、及び電解質層からなることを特徴とするリチウム二次電池に存する。

#### <発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明におけるリチウムマンガン複合酸化物とは、リチウムとマンガンを主成分とする複合酸化物である。スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表され、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は $\text{LiMnO}_2$ で表され、正方晶系リチウムマンガン複合酸化物は $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表されるが、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。なお本発明において、リチウムマンガン複合酸化物（スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外

の他元素で置換された化合物)は活物質として用いられている。なお、本発明において活物質とは該電池の起電反応のもとになる主要物質であり、Liイオンを吸蔵・放出できる物質を意味する。

本発明において、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(以下「スピネル型リチウムマンガン複合酸化物」ということがある)はMnサイトの一部が他元素で置換されていることを必須とする。Mnサイトを置換する他元素(以下、置換元素と表記する)としては特に制限はないが、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の金属元素が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Mg、Gaであり、特に好ましくはAl、Li、Mgである。なお、Mnサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよく、Liで置換されている場合は、更にLi以外の他元素で置換されているものが好ましい。また、置換元素は、組成を加味した加重平均で算出した平均価数(以下、加重平均価数と表記する)が、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物について3.5未満であるものが好ましい。平均価数が大きすぎると、充放電に伴う結晶構造の劣化が大きく、高温でのMn溶出が進行しやすいという問題が生じる。なお、平均価数は下記式にて求められる。

$$(\sum_i (X_i \times n_i)) / \sum_i n_i$$

$X_i$ : 置換元素iの価数、

$n_i$ : 置換元素iのモル分率。

また、本発明における $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物はMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換されていることを必須とし、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物はMnサイトの一部が他元素で置換されていてもよい。 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換されている化合物は後述する工業的に有利な方法により製造することができ、無置換の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物よりも有利である。置換元素の加重平均価数は、3.5未満であることが好ましい。加重平均価数が大きすぎると、充放電に伴いスピネル型への転移、ひいてはMn溶出が進行しやすい。置換元素として特に制限はない

が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pb等の金属元素が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Mg、Gaであり、特に好ましくはAl、Cr、Fe、Li、Co、Niである。なお、Mnサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよく、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、Liで置換されている場合は、更にLi以外の他元素で置換されているものが好ましく、正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の場合は、LiとLi以外の他元素で置換されているものが好ましい。

また、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部を置換している他元素と、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物または $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部を置換している他元素とは、同一であっても異なってもよい。

スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の置換元素による置換割合は、通常Mnの30モル%以下であり、好ましくは20モル%以下であり、通常1モル%以上、好ましくは3モル%以上である。置換割合が少なすぎるとその高温サイクルの改善効果が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

置換元素による置換割合は、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の場合、通常Mnの70モル%以下であり、好ましくは60モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。置換割合が多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

置換元素による置換割合は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の場合、通常Mnの30モル%以下であり、好ましくは20モル%以下であり、通常1モル%以上、好ましくは3モル%以上である。置換割合が少なすぎるとその高温サイクルの改善効果が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

また、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマ

ンガン複合酸化物とも酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。更に、酸素量に多少の不定比性があってもよい。

(1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガ複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物との複合の形態には特に制限はなく、物理的な混合とすることもでき、一方の粒子表面に他方の粒子の被膜を形成させても良い。

本発明のリチウム二次電池用正極材料は正極の活物質として用いられるが、(1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガ複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物との配合比は、重量比で10:90~98:2、好ましくは20:80~97:3、さらに好ましくは30:70~95:5、最も好ましくは50:50~95:5である。なお、本発明においては(1)と(2)の総量を主成分とするが、さらに他の成分を含有してもよい。

Mnサイトの一部が他元素で置換されたスピネル型リチウムマンガ複合酸化物は、従来公知の各種の方法にて製造することができ、例えば、リチウム、マンガ、置換元素を含有する出発原料を混合後、酸素存在下で焼成・冷却することによって製造することができる。

上記製造方法において置換元素を含有する出発原料用いずMnサイトが置換されていないリチウムマンガ複合酸化物を製造し、該リチウムマンガ複合酸化物を、置換金属元素を含有する出発原料の水溶液、熔融塩あるいは蒸気中で反応させた後、必要に応じて置換元素をリチウムマンガ複合酸化物粒子内に拡散させるため、再度加熱処理を行うことによりMnサイトを置換元素で置換してもよい。

出発原料として用いられるリチウム化合物としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、

$\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、ジカルボン酸 $\text{Li}$ 、脂肪酸 $\text{Li}$ 、アルキルリチウム等が挙げられる。

出発原料として用いられるマンガン化合物としては、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 等のマンガン酸化物、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、ジカルボン酸マンガン、脂肪酸マンガン等のマンガン塩、オキシ水酸化物等が挙げられる。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ として、 $\text{MnCO}_3$ や $\text{MnO}_2$ などの化合物を熱処理して作製したものを用いてもよい。

置換元素の化合物としては、酸化物、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、ジカルボン酸塩、脂肪酸塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

これらの出発原料は、通常湿式混合、乾式混合、ボールミル粉碎、共沈等の方法によって混合される。混合の前後、および混合中において粉碎の工程を加えてもよい。

スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の焼成・冷却の方法としては、例えば、仮焼後  $600 \sim 900^\circ\text{C}$  程度の温度で酸素雰囲気下で本焼を行い、次いで  $500^\circ\text{C}$  以下程度まで  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  以下の速度で徐冷する方法や、仮焼後  $600 \sim 900^\circ\text{C}$  程度の温度で空気又は酸素雰囲気下で本焼し、次いで  $400^\circ\text{C}$  程度の温度で酸素雰囲気下アニールする方法を挙げることができる。焼成・冷却の条件については、USP 5 866 279 のカラム 3 L 54～カラム 4 の L 21 に記載の条件（但しカラム 3 L 62 の「 $600 \sim 850^\circ\text{C}$ 」の部分は、本発明においては「 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 」とする）に従えばよい。

本発明で用いるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の比表面積は、通常  $0.01\text{m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $0.3\text{m}^2/\text{g}$  以上、より好ましくは  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  以上であり、また通常  $10\text{m}^2/\text{g}$  以下、好ましくは  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  以下、より好ましくは  $1.0\text{m}^2/\text{g}$  以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定は BET 法に従う。

本発明で用いるリチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、通常  $0.1\mu\text{m}$  以上、好ましくは  $0.2\mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは  $0.3\mu\text{m}$  以上、最も好ましくは  $0.5\mu\text{m}$  以上であり、通常  $300\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $100\mu\text{m}$  以下、さら

に好ましくは  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下、最も好ましくは  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下である。平均粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

六方晶系、斜方晶系、単斜晶系に属し層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、従来公知の各種の方法にて製造することもできる。

六方晶系のリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、 $\gamma\text{-MnOOH}$  と  $\text{LiOH}$  の水溶液とを水熱法で反応させることにより得られる。反応条件としては、 $300\text{ }\text{atm}$  下  $150^\circ\text{C}$  5 日間という報告例がある。(特開平 10-3921 号公報)

斜方晶系のリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、 $\gamma\text{-MnOOH}$  と  $\text{LiOH}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  を解砕混合した後、 $1000\text{ bar}$  で  $1\text{ inch}$  のペレットにプレスし、 $\text{Ni foil}$  でラップして  $\text{Ar}$  流通下  $300\text{--}450^\circ\text{C}$  で焼成することにより得ることができる。(J. Electrochem. Soc. 149, 3396 (1993))

単斜晶系のリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、 $\text{NaMnO}_2$  の合成及びそのイオン交換により合成することができることが知られている (Nature 381, 499 (1996))。  $\text{NaMnO}_2$  は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の固相反応により得ることができる ( $700\text{--}730^\circ\text{C}$  18-72 hr under Ar flow)、イオン交換は  $\text{LiBr}$  の  $n$ -ヘキサノール溶液中で還流することにより行うことができる。

六方晶系、斜方晶系、単斜晶系に属し層状構造を有し、 $\text{Mn}$  サイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガン複合酸化物は、従来公知の各種の方法にて製造することができ、例えばリチウム、マンガン、他元素(置換元素)を含有する出発原料を混合後、不活性ガス雰囲気下で焼成・冷却することによって製造することができ、水熱条件下で製造することもできる。還元ガス流通下および還元剤存在下での焼成・冷却によって製造することもできる。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物とアルキルリチウムを含有する有機溶媒を加熱して製造することもできる。

また、六方晶系、斜方晶系、単斜晶系に属し層状構造を有し、 $\text{Mn}$  サイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガン複合酸化物は、 $\text{Mn}$  サイトの一部が他

元素で置換されたマンガン酸化物とリチウム化合物とを焼成することにより製造する方法こともできる。

原料としてのMnサイトの一部を他元素で置換したマンガン酸化物は、Mnの価数が3価である化合物が好ましく、マンガン酸化物としては、例えば、 $Mn_2O_3$ やThe American Mineralogist Vol. 50 (1965) 1296頁に記載の $\gamma-Mn_2O_3$ を挙げることができる。なお、これらの化合物に若干の水分が付随しても良いが、付随量が多いと焼成後の収量が減少するため少ない方が望ましい。

他元素（置換元素）としてはAl、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo及びPdの中から選択される少なくとも一種の金属元素が挙げられ、好ましくは、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Mg、Cu、Znが挙げられる。

これらの他元素化合物としては特に制限されず、各種の酸化物、水酸化物、無機酸塩、炭酸塩、有機酸塩、アンモニウム塩を適宜用いることができる。

Mnサイトの一部が上記他元素で置換されたマンガン酸化物の製造法として特に制限はないが、該酸化物において他元素が均一に分布していることが望ましい。このような他元素が均一に分布したマンガン酸化物は、例えば、以下の①～③の各工程を行うことにより製造することができる。これらの工程は、互いに分離して行ってもよいが、一部を重複して行ってもよい。

- ① Mnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物とを水、有機溶媒またはそれらの混合物中に溶解或いは懸濁させる工程、
- ② 工程①で生成した溶液又は懸濁液の $OH^-$ 濃度を増加させることにより共沈化合物を生成させる工程、
- ③ 上記共沈化合物を分離、乾燥し、酸素存在下で焼成する工程。

①の工程におけるMnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物とは特に限定されないが、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、酢酸塩やシュウ酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酸化物などが挙げられる。これらの化合物をそのまま用いてもよく、ゾル状にして用いてもよい。他

元素のモル数が、Mnと他元素（置換元素）のモル数との総和に占める割合は、0.005以上0.5以下、好ましくは0.01以上0.4以下である。溶液或いは懸濁液中におけるMnおよび他元素（置換元素）の総和の濃度は、0.01～10 mol/l、好ましくは0.02～5 mol/lである。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。液温に特に制限はなく、途中で温度を変更してもよい。

②の工程において、工程①で生成した溶液又は懸濁液のOH<sup>-</sup>濃度を増加させる方法として特に制限はないが、アルカリ金属の水酸化物およびその水溶液、アンモニア水を加える方法が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。OH<sup>-</sup>濃度を増加させる際、もしくはその前後に、過酸化水素、酸素といった酸化剤を加えてもよい。液温は特に制限されないが、酸化剤を加える際に適切な温度を選ぶことができ、沈殿により生成した共沈化合物の粒子性状を制御するため、加熱してもよい。加熱温度としては、通常100℃以下、好ましくは90℃以下で、また、通常30℃以上の範囲で適宜選択される。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。

③の工程で、工程②で生成した共沈化合物の分離には従来公知の各種の方法を用いることができ、例えば遠心濾過、減圧濾過、遠心分離、デカンテーションなどが挙げられる。何れの方法の場合にも分離した後、引き続いて得られたケーキを洗浄することが望ましく、洗浄液のpHはケーキが溶出しないよう制御することが望ましい。ケーキの乾燥と焼成は独立に行ってもよいが、乾燥を焼成操作の一部として連続して行ってもよく、他方焼成のみを行ってもよい。共沈化合物の乾燥方法としては、例えば空気下で30～200℃において2～24時間加熱する方法が挙げられる。焼成温度は200～1200℃、好ましくは350～1100℃、更に好ましくは450～1000℃で行われる。上記の範囲外ではMn価数を3価に調整することが難しい。

焼成時間は1時間以上50時間以下が好ましい。上記の範囲以下では焼成の効果が十分発揮されず、上記の範囲以上では焼成の效果に差異を認めることが難し



い。焼成雰囲気は酸素含有気体下、例えば空気下が望ましい。酸素を含有する気体を流通させてもよい。乾燥および焼成は連続式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。

Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物の他の製造法としては、Mn化合物および他元素化合物を乾式で混合、解砕した後、酸素存在下焼成を行っても良い。焼成は、上記③の工程と同様な条件下で行うことができる。

本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法においては、上記の製造法で得られたMnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物またはその水和物を、リチウム化合物と混合し不活性ガス下、焼成することにより層状構造のリチウムマンガン複合酸化物の生成を可能とする。

リチウム化合物としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、等の無機酸塩、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の水酸化物、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のハロゲン化物、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等の酸化物、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、ジカルボン酸 $\text{Li}$ 、脂肪酸 $\text{Li}$ 等の有機酸塩、ブチルリチウム等のアルキルリチウム等が挙げられる。

上記マンガン酸化物とリチウム化合物の混合の方法としては、慣用的な混合方法が用いられ、例えば湿式混合および噴霧乾燥、乾式混合、ボールミル粉碎などが挙げられる。

上記マンガン酸化物とリチウム化合物との混合物は不活性ガス下で焼成されるが、その際の不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。

焼成温度は $350^\circ\text{C}$ 以上 $1200^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $500^\circ\text{C}$ 以上 $1000^\circ\text{C}$ 以下である。上記範囲以下では $\text{Li}$ が充分拡散せず、上記範囲以上では $\text{Li}$ の揮散が起きる恐れがあり、いずれも好ましくない。焼成時間は1時間以上72時間以内、好ましくは2時間以上50時間以内である。上記範囲以下では焼成の効果が充分得られず、この範囲を越えて長時間焼成しても効果上の差異を認めることが難しい。

リチウム化合物とマンガン化合物の焼成による固相反応においては、スピネル型など様々な結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物が生成するが、ここで対象とするのは、層状構造のリチウムマンガン複合酸化物である。

マンガン化合物としてMnサイトの一部を他元素で置換したマンガン酸化物を用いることにより、リチウムとマンガンの各成分化合物を混合、焼成するという容易な操作方法により、しかもその焼成条件を適宜選択することによって、層状の結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を適宜選択的に製造することができる。例えば、焼成下での酸素濃度を10000ppm以下、好ましくは1000ppm以下としたり、空気下での焼成を還元雰囲気下に変えて行うことによって、層状リチウムマンガン複合酸化物を製造することができる。

上記方法で得られる層状構造のリチウムマンガン複合酸化物の一次粒子の粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。粒径が上記範囲より小さいとリチウム二次電池の正極活物質として使用した場合電解液との副反応を誘引することがあり、また上記範囲を越えると活物質と電解液間のLiの拡散が阻害され、高電流密度での使用において問題が生じることがあるので好ましくない。一次粒子の形状に特に制限はない。二次粒子の粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である。粒径が上記範囲より小さいと取り扱いが難しく、上記範囲を越えて大きすぎると塗布電極作成が困難となり好ましくない。二次粒子の形状に特に制限はない。比表面積は $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。上記範囲未満では活物質と電解液間のLiの拡散が阻害され、上記範囲より大では電解液との副反応を誘引することがある。

Mnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された正方晶型リチウムマンガン複合酸化物は、Mn化合物、リチウム化合物、及び他の金属元素化合物を混合、焼結させる方法により製造することができる。他の製造方法としては、Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物、又はMnサイト及び／又はHサイトの一部が他元素で置換されたオキシ水酸化マンガンと、リチウム化合物とを混合、焼結させることよりなる方法も採用することができる。

上記の他元素の化合物としては特に制限されず、各種の酸化物、水酸化物、無機酸塩、炭酸塩、有機酸塩、アンモニウム塩を適宜用いることができる。この他元素化合物をMn化合物及びリチウム化合物と混合、焼結する場合には、炭酸塩、

酸化物、水酸化物等が好ましく、Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガ  
ン酸化物、又はMnサイト及び／又はHサイトの一部が他元素で置換されたオキ  
シ水酸化マンガンとして使用する場合には、これら酸化物及びオキシ水酸化マン  
ガンを調製するのに適した、硝酸塩、硫酸塩等の無機酸塩やシュウ酸塩等の有機  
酸塩などの溶媒に可溶性の塩類が好ましい。

リチウム化合物としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、等の無機酸塩、 $\text{LiOH}$ 、  
 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の水酸化物、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等のハロゲン化物、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等  
の酸化物、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、ジカルボン酸 $\text{Li}$ 、脂肪酸 $\text{Li}$ 等の有機酸塩、ブチ  
ルリチウム等のアルキルリチウム等が挙げられる。

Mn化合物としては、マンガン酸化物、オキシ水酸化マンガンをを用いることも  
できる。マンガン酸化物としては、Mnの価数が3価である化合物が好ましく、  
例えば $\text{Mn}_2\text{O}_3$ やThe American Mineralogist Vol.  
1. 50 (1965) 1296頁に記載の $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ を挙げることができる。  
なお、これらの化合物に若干の水分が付随しても良いが、付随量が多いと焼成後  
の収量が減少するため少ない方が望ましい。マンガン酸化物としてMnサイトの  
一部が上記他元素で置換されたマンガン酸化物を用いることもできる。オキシ水  
酸化マンガンとしては、Mnサイト及び／又はHサイトが上記他元素で置換され  
たものを用いることもできる。これらの他元素で置換されたマンガン酸化物また  
はオキシ水酸化マンガンとしては、複数の他元素で置換されたものを用いること  
が出来る。複数の他元素で置換されたマンガン酸化物等はそれらを製造する際、  
複数の他元素を同時に共沈等で置換し得ないこともあるので、場合によりMnサ  
イトの一部が上記の他元素で置換されたマンガン酸化物、リチウム化合物と共に  
他種他元素を含む化合物を存在させ焼結してもよい。

Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物の製造法として特に制  
限はないが、該酸化物において他元素が均一に分布していることが望ましい。こ  
のような他元素が均一に分布したマンガン酸化物は、例えば、以下の(1)～(3)  
の各工程を行うことにより製造することができる。これらの工程は、互いに分離  
して行ってもよいが、一部を重複して行ってもよい。

- (1) Mnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物とを水、有機溶媒またはそれらの混合物中に溶解或いは懸濁させる工程、
- (2) 工程(1)で生成した溶液又は懸濁液の  $\text{OH}^-$ 濃度を増加させることにより共沈化合物を生成させる工程、
- (3) 上記共沈化合物を分離、乾燥し、酸素存在下で焼成する工程。

上記(1)の工程におけるMnを含有する少なくとも一種の化合物と、少なくとも一種の他元素化合物は特に限定されないが、それぞれ硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、酢酸塩やシュウ酸塩などの有機酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酸化物などが挙げられる。これらの化合物をそのまま用いてもよく、ゾル状にして用いてもよい。他元素のモル数が、Mnと他元素のモル数との総和に占める割合は、0.005以上0.5以下、好ましくは0.01以上0.4以下である。溶液或いは懸濁液中におけるMnおよび他元素の総和の濃度は、0.01~10 mol/l、好ましくは0.02~5 mol/lである。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。液温に特に制限はなく、途中で温度を変更してもよい。

上記(2)の工程において、工程(1)で生成した溶液又は懸濁液の  $\text{OH}^-$ 濃度を増加させる方法として特に制限はないが、アルカリ金属の水酸化物およびその水溶液、アンモニア水を加える方法が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。 $\text{OH}^-$ 濃度を増加させる際、もしくはその前後に、過酸化水素、酸素といった酸化剤を加えてもよい。液温は特に制限はないが、酸化剤を加える際に適切な温度を選ぶことができ、沈澱により生成した共沈化合物の粒子性状を制御するため、加熱してもよい。加熱温度としては、通常100℃以下、好ましくは90℃以下で、また、通常30℃以上の範囲で適宜選択される。この工程では、溶液もしくは懸濁液を攪拌することが望ましい。

上記(3)の工程で、工程(2)で生成した共沈化合物の分離には従来公知の各種の方法を用いることができ、例えば遠心濾過、減圧濾過、遠心分離、デカンテーションなどが挙げられる。分離した後、引き続いて得られたケーキを洗浄す

ることが望ましく、洗浄液のpHはケーキが溶出しないよう制御することが望ましい。ケーキの乾燥と焼成はそれぞれ独立に行ってもよいが、連続して行ってもよく、その場合乾燥は焼成操作の一部として行ってもよい。共沈化合物の乾燥方法としては、例えば空気下で30～200℃において2～24時間加熱する方法が挙げられる。

焼成温度は200～1200℃、好ましくは350～1100℃、更に好ましくは450～1000℃である。上記の範囲外ではMn価数を3価に調整することが難しい。

焼成時間は1時間以上50時間以下が好ましい。この範囲以下では焼成の効果が十分発揮されず、他方この範囲以上に焼成してもその効果に有意的な差異を認めることが難しい。焼成雰囲気は酸素含有気体下、例えば空気下が望ましい。酸素を含有する気体を流通させてもよい。乾燥および焼成は連続式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。

Mnサイトの一部が他元素で置換されたマンガン酸化物の他の製造法としては、Mn化合物および他元素化合物を乾式で混合、解砕した後、酸素存在下焼成を行っても良い。焼成は、上記(3)の工程と同様な条件下で行うことができる。

Mnサイトが他元素で置換された正方晶系リチウムマンガン複合酸化物の製造の際、Mn化合物、リチウム化合物、及び他元素化合物の混合の方法としては、慣用的な混合方法が用いられ、例えば、湿式混合および噴霧乾燥、乾式混合、ボールミル粉碎などが挙げられる。

焼結の方法としては不活性ガス雰囲気下での焼成が挙げられる。不活性ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。焼成温度は350℃以上1200℃以下、好ましくは500℃以上1000℃以下である。上記範囲以下ではLiが充分拡散せず、上記範囲以上ではLiの揮散が起きる恐れがあり、いずれも好ましくない。焼成時間は1時間以上72時間以内、好ましくは2時間以上50時間以内である。上記範囲以下では焼成の効果が充分得られず、この範囲を越えて長時間焼成しても効果上の差異を認めることが難しい。

リチウム化合物とマンガン化合物の焼成による固相反応においては、スピネル

型など様々な結晶構造のリチウムマンガ複合酸化物が生成しうるが、正方晶系リチウムマンガ複合酸化物の生成は困難とされていた。ところが、Mnサイトの一部を他元素で置換することにより、上記各成分化合物を混合、焼成するという容易な操作方法により、正方晶系のリチウムマンガ複合酸化物を得ることができるのである。

このMnサイトの一部が他元素で置換された正方晶系リチウムマンガ複合酸化物は、焼成条件を適宜選択することによって適宜選択的に製造することができる。例えば、焼成下での酸素濃度を10000ppm以下、好ましくは1000ppm以下としたり、空気下での焼成を還元雰囲気下に変えて行うことによって製造することができる。

正方晶系リチウムマンガ複合酸化物の一次粒子の粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。粒径が小さすぎるとリチウム二次電池の正極活物質として使用した場合電解液との副反応を誘引することがあり、また大きすぎると活物質と電解液間のLiの拡散が阻害され、高電流密度での使用において問題が生じることがあるので好ましくない。一次粒子の形状に特に制限はない。二次粒子の粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である。粒径が小さすぎると取り扱いが難しく、大きすぎると塗布電極作成が困難となり好ましくない。二次粒子の形状に特に制限はない。比表面積は $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。上記範囲未満では活物質と電解液間のLiの拡散が阻害され、上記範囲より大では電解液との副反応を誘引することがある。

本発明のリチウム二次電池用正極材料は、リチウム二次電池の正極の活物質として用いられるが、このような正極は、通常上記活物質、結着剤及び導電剤を含有する。結着剤（バインダー）としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム等が挙げられる。また、導電剤としては、黒鉛の微粒子、アセチ

レンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等が挙げられる。正極中における、活物質、結着剤及び導電剤の含有量は、それぞれ通常20～90重量%、10～50重量%、及び1～20重量%程度である。正極は、上記の材料を含むスラリーを塗布、乾燥することによって得ることができる。

正極は、負極及び電解質層と組み合わせてリチウム二次電池とされる。

負極に使用される活物質としては、通常、この種のリチウム二次電池に用いられる材料がいずれも使用可能である。例えば、リチウムイオン電池の負極剤として好まれて使用されている炭素系材料を用いることができる。また、リチウム金属、Al、Si、Sn、Pb、In、Bi、Sb、Agなどのリチウム合金、Li金属に対し2V以下といった比較的低い電位においてリチウムを可逆的にドーブ、脱ドーブ可能な $\text{MoO}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ などの遷移金属酸化物あるいは硫化物、さらにはアモルファススズ複合酸化物やリチウム窒化物などを使用することができる。上記炭素系材料として、天然黒鉛、人造黒鉛、さらには石炭系および石油系コークス・ピッチ類、フェノール樹脂などの樹脂組成物、各種セルロース類などを高温で炭化処理したものなどを使用することもできる。さらに、これらの炭素系材料を2種以上複合化したもの、あるいは上記の非炭素系材料と炭素系材料を2種以上複合化したものを使用することもできる。上記の負極活性物質の使用は特に限定されるものではないが、天然黒鉛系、人造黒鉛系、さらにはピッチ・コークスを原料とした非晶質炭素材料を単独あるいは複合化したものが、一般に用いられている。

負極は、通常上記活物質と結着剤（バインダー）と含有する。結着剤としては、正極と同様の材料を使用することができる。また、その製造も正極と同様の方法を採用することができる。

電解質層は、通常電解質からなるイオン伝導体とセバレータとから構成される。

セバレータを使用する場合は、通常微多孔性の高分子フィルムが用いられ、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブ

テン等のポリオレフィン高分子よりなるものが用いられる。セバレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セバレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが望ましい。

ポリエチレンセバレータの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は、好ましくは50万、さらに好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が小さすぎると閉塞性が高くなりすぎて高温での使用に問題が生じ、分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セバレータの孔が閉塞しない場合がある。

また、本発明のリチウム二次電池におけるイオン伝導体には、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。

有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

またこの溶媒に溶解させる溶質としては特に限定されるものではないが、従来



公知のいずれもが使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等のリチウム塩が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

高分子固体電解質を使用する場合にも、この高分子に公知のものを用いることができ、特にリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等が好ましく使用され、またこの高分子に対して上記の溶質と共に、上記の溶媒を加えてゲル状電解質として使用することも可能である。

無機固体電解質を使用する場合にも、この無機物に公知の結晶質、非晶質固体電解質を用いることができる。結晶質の固体電解質としては例えば、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ただし $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 及び $\text{La}$ からなる群から選ばれる少なくとも一種）、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ （ただし $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 及び $\text{Sm}$ からなる群から選ばれる少なくとも一種）等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $33.3\text{Li}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2$ 等の酸化物ガラスや $0.45\text{LiI}-0.37\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.30\text{LiI}-0.42\text{Li}_2\text{S}-0.28\text{SiS}_2$ 等の硫化物ガラス等が挙げられる。これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

また、 $\text{Mn}$ サイトの一部が他元素で置換された正方晶型リチウムマンガン複合酸化物は新規な化合物であり、この化合物はスピネル結晶構造を有するリチウムマンガン酸化物の高温特性を改善するのに有用である。この $\text{Mn}$ サイトの一部が他元素で置換された正方晶型リチウムマンガン複合酸化物の詳細は上述した通りであり、 $\text{Mn}$ サイトの一部が他元素で置換された正方晶型リチウムマンガン複合酸化物も本発明の1つである。

### <実施例>

以下実施例によって本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

## [高温サイクル特性試験]

高温サイクル特性は、充放電電流密度  $1 \text{ mA/cm}^2$ 、電圧範囲が  $4.2 \text{ V}$  から  $3.0 \text{ V}$  の間で定電流充放電する充放電サイクル試験によって評価した。また、容量維持率は、次式で算出した。

容量維持率 (%) =

$$[(100 \text{ サイクルでの容量}) / (1 - 100 \text{ サイクルにおける容量の最大値})] \times 100$$

## 実施例 1

(1) Mn サイトが Al で置換されたスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{LiMn}_{1.85}\text{Al}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{O}_4$ ) の製造

水酸化リチウム一水和物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、三酸化二マンガ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、ペーナイト ( $\text{AlOOH}$ ) を、Li、Mn、Al の各々モル比 (Li : Mn : Al) が  $1.03 : 1.85 : 0.12$  となるような量で秤量し、良く混合し、 $880^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成した。その粉末 XRD の結果を JCPDS カード 35-0782 と比較した結果、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物であることが確認された。

(2) Mn サイトが Cr で置換された層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  の製造

硝酸マンガ (II) 6 水和物  $34.4 \text{ g}$ 、硝酸クロム (III) 9 水和物  $5.3 \text{ g}$  を水  $350 \text{ g}$  に溶解させ、室温で空気を吹き込み攪拌を行いながら、この溶液に水酸化リチウム  $11.8 \text{ g}$  と過酸化水素  $2.45 \text{ g}$  を含有する水溶液を滴下させた後、 $80^\circ\text{C}$  で 3 時間保持し、その後冷却した。生成した沈殿物を含む液体を遠心濾過、洗浄し、得られたケーキを空気下  $60^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥した後、空気下  $800^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成を行った。この様にして得られた粉末  $1.18 \text{ g}$  と水酸化リチウム一水和物  $0.66 \text{ g}$  を秤量 (Li : Mn : Cr =  $1.05 : 0.9 : 0.1$ ) し、よく混合し、窒素気流下  $900^\circ\text{C}$  で 10 時間焼成した。焼成後の得られた粉末について XRD 測定した結果を J. Electrochem. Soc. Vol. 145 (1998) L45 に記載の結果と対比したところ、単斜晶系に属

する層状リチウムマンガン複合酸化物であることが確認された。

### (3) 正極材料および正極の作成

正極活物質として、上記(1)で製造したスピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物と上記(2)で製造した層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを重量比3:1で混合したものを、導電剤としてアセチレンブラックを、結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂を用い、重量比で正極活物質:導電剤:結着剤=75:20:5の割合で混合して正極材料を作成した。次いで、正極合剤をシート状に成型して正極とした。

### (4) 負極の製造

黒鉛と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比で90:10の割合で使用し、N-メチルピロリドンを溶媒としてペースト化し、これを厚さ20 $\mu$ mの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させ、圧力0.5t/cm<sup>2</sup>でプレス処理をすることにより負極を作成し、得られた塗布負極を直径12mm $\phi$ に打ち抜いた。

### (5) 電池の作成

上記の正極及び負極を用い、電池を作成した。即ち正極の上にセパレーターとして多孔性ポリプロピレンフィルムを置き、その上に負極(直径12mm、厚さ0.5mmのリチウム箔)を、ポリプロピレン製ガスケットを付けた封口缶に圧着した。非水電解液として1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶液(50vol%:50vol%)を用い、これをセパレーター及び負極上加えた。その後、電池を封口してリチウム二次電池(ボタン形)とした。

## 実施例2

(1) Mnサイトが他元素で置換されていない層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(LiMnO<sub>2</sub>)の製造

水酸化リチウム一水和物(LiOH $\cdot$ H<sub>2</sub>O)、オキシ水酸化マンガン(MnOOH)を、Li、Mnのモル比(Li:Mn)が1.05:2.00となるよう

な量で秤量し、良く混合し、窒素流通下 900℃で 10 時間焼成した。その粉体 XRD を JCPDS カード 35-0749 と比較した結果、斜方晶に属する層状リチウムマンガン複合酸化物であることがわかった。

## (2) 電池の作成

実施例 1 の (2) で得られた Mn サイトが Cr で置換された層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ ) の代わりに、上記で得られた Mn サイトが他元素で置換されていない層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作成した。

## 比較例 1

(1) Mn サイトが他元素で置換されていないスピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物の製造

水酸化リチウム一水和物 ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、三酸化二マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) を、Li、Mn の各々モル比 (Li : Mn) が 1.04 : 1.96 となるような量で秤量し、良く混合し、800℃で 24 時間焼成した。得られた粉末の XRD の結果と JCPDS カード 35-0782 との比較から、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物が得られたことがわかった。

## (2) 電池の製造

実施例 1 の (1) で得られた Mn サイトが Al で置換されたスピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_{1.85}\text{Al}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{O}_4$ ) の代わりに、上記で得られた Mn サイトが他元素で置換されていないスピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用い、実施例 1 の (2) で得られた Mn サイトが Cr で置換された層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ ) の代わりに、上記で得られた Mn サイトが他元素で置換されていない層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMnO}_2$ ) を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作成した。

## 比較例 2

実施例 1 の (1) で得られた Mn サイトが Al で置換されたスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{LiMn}_{1.85}\text{Al}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{O}_4$ ) のみを正極活物質として用いた (実施例 1 の (2) で得られた Mn サイトが Cr で置換された層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ ) を混合しなかった) 以外は実施例 1 と同様にして電池を作成した。

### 比較例 3

比較例 1 の (1) で得られた Mn サイトが他元素で置換されていないスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物のみを正極活物質として用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作成した。

表-1: 50℃における 1C での 100 サイクル容量維持率

	正極物質 (1)	正極物質 (2)	サイクル維持率
実施例 1	スピネル置換有り	層状置換有り	94%
実施例 2	スピネル置換有り	層状置換なし	94%
比較例 1	スピネル置換なし	層状置換なし	80%
比較例 2	スピネル置換有り	—	76%
比較例 3	スピネル置換なし	—	72%

表-1 中、「スピネル置換有り」は「スピネル結晶構造を有し、Mn サイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガ複合酸化物」を表し、「スピネル置換なし」は「Mn サイトが他元素で置換されていないスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物」を表し、「層状置換有り」は「Mn サイトが他元素で置換された層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物」を表し、「層状置換なし」は「Mn サイトが他元素で置換されていない層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物」を表し、「—」は該化合物を配合していないことを表す。

比較例 1 は特開平 8-7883 号等で公知の組み合わせであるが、比較例 1 に比べ、実施例 1 および 2 は格段の効果の有している。これは Mn サイトの一部が

他元素で置換されたスピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物と層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物の組み合わせによる相乗効果によるものである。実際、スピネル結晶構造を有するリチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの他元素による置換の有無だけの効果の差は比較例2と3のサイクル維持率の差に出ている通りであるが、これに比べ実施例2と比較例1ではサイクル維持率に格段の差がある。

### 実施例3

(1) MnサイトがNiで置換された正方晶系リチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{Li}_{2.05}\text{Mn}_{1.76}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ ) の製造

オキシ水酸化マンガ7.92 g、水酸化ニッケル(II) 0.93 g、水酸化リチウム一水和物4.41 gを秤量 [ $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}=1.05:0.9:0.1$ ] し、混合、解砕した後、窒素気流下900℃で10時間焼成を行った。焼成後の得られた粉末につき、そのXRD測定の結果をJCPDSカード38-0299記載の結果と対比したところ、置換正方晶系リチウムマンガ複合酸化物であることが確認された。

### (2) 電池の製造

実施例1の(2)で得られたMnサイトがCrで置換された層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ ) の代わりに、上記で得られたMnサイトがNiで置換された正方晶系リチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{Li}_{2.05}\text{Mn}_{1.76}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作成した。

### 実施例4

(1) MnサイトがCoで置換された正方晶系リチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{Li}_{2.05}\text{Mn}_{1.76}\text{Co}_{0.20}\text{O}_4$ ) の製造

硝酸マンガ(II) 6水和物34.4 g、硝酸コバルト(II) 6水和物3.9 gを水350 gに溶解させ、室温で空気を吹き込み攪拌を行いながら、この溶液

に水酸化リチウム 11.1 g を含有する水溶液を滴下させた。生成した混合物を遠心濾過、洗浄し、得られたケーキを空気下 60℃ で 3 時間乾燥した後、空気下 800℃ で 24 時間焼成を行った。この様にして得られた粉末 1.19 g と水酸化リチウム一水和物 0.66 g を秤量 ( $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Co} = 1.05 : 0.9 : 0.1$ ) し、よく混合し、窒素気流下 900℃ で 10 時間焼成した。焼成後の得られた粉末について XRD 測定した結果を、JCPDS カード 38-0299 記載の結果と対比したところ、置換正方晶系リチウムマンガン複合酸化物であることが確認された。

## (2) 電池の製造

実施例 1 の (2) で得られた Mn サイトが Cr で置換された層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ ) の代わりに、上記で得られた Mn サイトが Co で置換された正方晶系リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_{2.05}\text{Mn}_{1.76}\text{Co}_{0.20}\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作成した。

表-2 : 50℃ における 1C での 100 サイクル容量維持率

	正極物質 (1)	正極物質 (2)	サイクル維持率
実施例 3	$\text{LiMn}_{1.85}\text{Al}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{Li}_{2.05}\text{Mn}_{1.76}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_4$	90%
実施例 4	$\text{LiMn}_{1.85}\text{Al}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{O}_4$	$\text{Li}_{2.05}\text{Mn}_{1.76}\text{Co}_{0.20}\text{O}_4$	88%
比較例 2	$\text{LiMn}_{1.85}\text{Al}_{0.12}\text{Li}_{0.03}\text{O}_4$	なし	76%

## <産業上の利用可能性>

本発明によれば、高温での性能低下 (高温条件下での充放電サイクルの低下) を抑制し、高温下での電池特性の優れたリチウム二次電池用の材料及びリチウム二次電池を提供できる。

## 請 求 の 範 囲

1. (1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガン複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

2. (1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガン複合酸化物と、(2) 層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

3. (1) スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたりチウムマンガン複合酸化物と、(2)  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  で表される正方晶系リチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

4. スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zrからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

5. スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Mg、Gaからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。



6. スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素が、Al、Li、Mgからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

7. スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトを置換する他元素の加重平均価数が、3.5未満であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

8. スピネル結晶構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの他元素による置換割合が、Mnの1～30モル%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

9. 層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が他元素で置換されていることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第4項～第8項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

10. 層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれる1以上の他元素で置換されていることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第4項～第8項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

11. 層状構造を有するリチウムマンガン複合酸化物のMnサイトの一部が、加重平均価数が、3.5未満である他元素により置換されていることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第4項～第10項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

12.  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部を置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項～第11項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

13.  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトを置換する他元素の加重平均価数が、3.5未満であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項～第12項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

14. (1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガ複合酸化物と、(2) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物との量比が、重量比で10:90～98:2であることを特徴とする請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

15. (1)スピネル結晶構造を有し、Mnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガ複合酸化物と、(2) $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表される正方晶系リチウムマンガ複合酸化物のMnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された化合物および／または層状構造を有するリチウムマンガ複合酸化物との量比が、重量比で50:50～95:5であることを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

16. 請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を活物質として含有するリチウム二次電池用正極。

17. 請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を活物質として含有するリチウム二次電池用正極、炭素材料を活物質として含有する負極、及び電解質層からなることを特徴とするリチウム二次電池。

18. Mnサイトの一部がLi以外の他元素で置換された正方晶系リチウムマンガン複合酸化物。

19. 他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Mo、Pbからなる群から選ばれる1以上の他元素であることを特徴とする請求の範囲第18項記載の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物。

20. 請求の範囲第18項または第19項に記載の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物を活物質として含有するリチウム二次電池用正極。

21. 請求の範囲第18項または第19項に記載の正方晶系リチウムマンガン複合酸化物を活物質として含有するリチウム二次電池用正極、炭素材料を活物質として含有する負極、及び電解質層からなることを特徴とするリチウム二次電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05338

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40, C01G45/00, 51/00, 53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40, C01G25/00-47/00, 49/10-57/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-7883, A (Sony Corporation), 12 January, 1996 (12.01.96), Claim 1 (Family: none)	1, 2, 4-11, 14-17
Y	JP, 9-306475, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claim 1 (Family: none)	1, 3-8, 12-17
Y	JP, 10-149828, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), Claim 1 (Family: none)	1, 3-8, 12-17
Y	JP, 11-71115, A (TOSOH CORPORATION), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims 1, 3, 20; pages 6 to 7; Table 1 (Family: none)	1-17
Y	JP, 11-111291, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99), Column 3, lines 3 to 19 (Family: none)	1-17
X	JP, 10-302766, A (Toshiba Battery Co., Ltd.),	18-21
Y	13 November, 1998 (13.11.98),	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 November, 2000 (02.11.00)Date of mailing of the international search report  
14 November, 2000 (14.11.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05338

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim 1; Column 10, lines 6 to 8; Fig. 4 (Family: none)	

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40, C01G45/00, 51/00, 53/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 10/40, C01G25/00-47/00, 49/10-57/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-7883, A(ソニー株式会社), 12. 1月. 1996(12. 01. 96), 請求項 1 (ファミリーなし)	1, 2, 4-11, 14-17
Y	JP, 9-306475, A(三洋電機株式会社), 28. 11月. 1997(28. 11. 97), 請求項 1 (ファミリーなし)	1, 3-8, 12-17
Y	JP, 10-149828, A(東芝電池株式会社), 02. 6月. 1998(02. 06. 98), 請求項 1 (ファミリーなし)	1, 3-8, 12-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 11. 00

国際調査報告の発送日

14.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

印

4X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-71115, A(東ソー株式会社), 16. 3月. 1999(16. 03. 99), 請求項1, 3, 20, 第6～7頁表1 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 11-111291, A(三井金属鉱業株式会社), 23. 4月. 1999(23. 04. 99), 第3欄第3～19行目 (ファミリーなし)	1-17
X	JP, 10-302766, A(東芝電池株式会社), 13. 11月. 1998(13. 11. 98),	18-21
Y	請求項1, 第10欄第6～8行目, 図4 (ファミリーなし)	1-17